

Giant SAC/SAC-CI 法とその応用

(京大院工) 宮原友夫、福田良一、中辻博

I. 序

SAC/SAC-CI 法は分子の基底状態及び、励起状態、イオン化、アニオン化など様々な電子状態を高精度に記述できる電子相関理論であり、多くの研究に利用されその精度と有用性が示されている[1-3]。SAC/SAC-CI 法のプログラムは Gaussian03 [4]の中で使用することができ、その使用方やりファレンスなどは SAC/SAC-CI のホームページに公開されている[2]。最近、我々は分子結晶のような真の巨大分子系の基底及び励起状態に注目している。これを目的として開発している Giant SAC/SAC-CI 法について報告する。

II. Giant SAC/SAC-CI 法

巨大系を扱う理論は必ず size-extensivity と size-intensivity の二つの条件を満たさなければならぬ。SAC/SAC-CI 法はこの二つの条件を満たしているため、SAC/SAC-CI 法で巨大分子系が計算できれば問題ない。しかし、SAC/SAC-CI 法をそのまま真の巨大分子系に応用することは困難であるので、巨大分子系を扱うことのできるように改良・発展させる必要がある。相互作用分子系の基底状態は式(1)で記述される。

$$\Psi^{\text{SAC}} = \exp\left(\sum_I C_I S_I\right) \Psi_0 \quad (1)$$

ここで、演算子 S_I は構成分子内と分子間にまたがる励起演算子であり、polarization 型、electron transfer 型などの演算子である。 Ψ_0 は Hartree-Fock と仮定する。式(1)は従来の SAC 法の式と同様であり、自然な拡張になっている。次に、この系の励起状態は演算子 R_K を使って、式(2)で記述される。

$$\Psi^{\text{SAC-CI}} = \sum_I d_K R_K \Psi^{\text{SAC}} \quad (2)$$

式(1),(2)の係数 C_I, d_K は相互作用の性質を明らかにし、分子設計の指針を与えるものである。

最も簡単な系としてすべて同じ分子からなる一次元環状結晶(図 1)を考える。(a)単量体内、(b)隣り合う単量体間、(c)隣り合わない単量体間に分け、(a),(b)は正確なハミルトニアン、(c)は静電近似に置き換える。Size-extensivity は全ての unlinked 項を含めると完全に成り立つが、計算コストが高くなるため、選択した Linked 項の中から重要なもののみ含めて計算する。

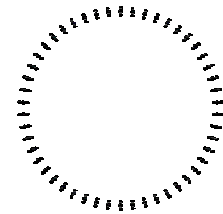


図 1. 一次元環状結晶

III. Size-extensivity of ring crystal

表 1 は C_2H_4 の一次元環状結晶の SAC エネルギーの size-extensivity を示している。 $(\text{C}_2\text{H}_4)_{100}$ の size-extensivity の誤差は SDCI では 12 hartree と非常に大きい、SAC では 0.00002

hartreeでほぼsize-extensivityを満たしている。全てのunlinked項を含めると誤差はゼロになるが、表1はSACが現在の近似でも十分化学現象を扱うことができることを示している。

表1. Size-extensivity check of giant SAC for C_2H_4 ring crystal. $R=100\text{\AA}$.

N	SAC				SDCI	
	Total energy (a.u.)	Wall Clock (second)	monomer×N (a.u.)	Δ_{SAC} (a.u.)	Total energy (a.u.)	Δ_{SDCI} (a.u.)
1	-78.198557		-78.198557301	0.000000	-78.185734	0.000000
10	-781.985573	203	-781.985573	0.000000	-781.307923	0.549416
20	-1563.971152	221	-1563.971146	-0.000006	-1562.182638	1.532040
50	-3909.927882	345	-3909.927865	-0.000017	-3904.129264	5.157431
100	-7819.855752	1050	-7819.855730	-0.000022	-7806.571808	12.001582
1000	-78198.557434	17950	-78198.557301	-0.000134		

IV. 結果

図2は H_2CO (50量体)の一次元環状結晶の基底状態とPol(polarization)とET(electron transfer)型の励起状態のPotential energy curveである。基底状態の極小は3.6で、十分離れたときと比較して2.7 eV安定化している。Pol(Polarization)型の励起状態は基底状態と同様の曲線であり3.6付近でも励起エネルギーはほとんど変化しない。一方、ET(Electron transfer)型の励起状態では励起エネルギーは3.6付近で4 eV以上も安定化して、ET($n \rightarrow \pi^*$)型はPol($n \rightarrow \pi^*$)型よりも安定化している。また、ET型への励起はその極小点の位置が基底状態のものより近いことから、分子全体が収縮すると推測できる。また50量体の50個のPol($n \rightarrow \pi^*$)型の励起状態は3.6で主配置の位相の違いによって図のように分裂し、0.02 eVのバンド幅に入っている。すなわちGiant SAC/SAC-CI法は励起状態のバンド幅を計算することができる。今の場合、このバンド幅は小さいので、励起エネルギーでも容易にWannier型のlocalizationが起こると予想される。

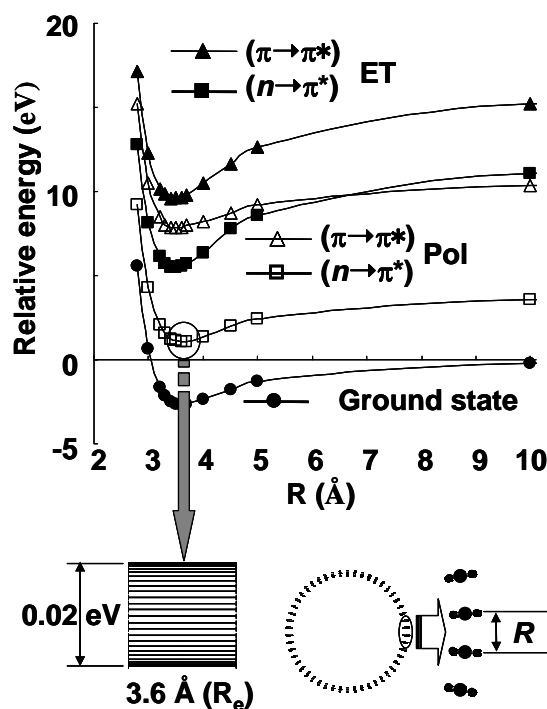


図2. Potential energy curves of the ground and polarization (Pol) and electron transfer (ET) type excited states of H_2CO 50-mer. R is the inter-monomer distance. At 3.6 Å, the 50 Pol $n \rightarrow \pi^*$ type states.

- [1] H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 59, 362 (1978); 67, 329, 334 (1979); Bull. Chem. Soc. Jap. 78, 1705 (2005).
 [2] <http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/nakatsuji-lab/sacci.html>
 [3] M. Ehara, J. Hasegawa, and H. Nakatsuji, *Theory and Applications of Computational Chemistry, The First 40 Years*, Ed. by C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. E. Scuseria, Elsevier Science (2005).
 [4] M. J. Frisch, et al. GAUSSIAN03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.